



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06256848 A**(43) Date of publication of application: **13.09.94**

(51) Int. Cl. **C21D 8/12**  
**C21D 1/70**  
**C21D 9/46**  
**C22C 38/00**  
**C22C 38/06**  
**H01F 1/16**

(21) Application number: **05043810**(22) Date of filing: **04.03.93**(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **USHIGAMI YOSHIYUKI**  
**NAGASHIMA TAKEO**  
**YAMAZAKI SHUICHI**  
**FUJII HIROYASU**

(54) **PRODUCTION OF GRAIN ORIENTED  
 ELECTRICAL STEEL SHEET HAVING MIRROR  
 FINISHED SURFACE AND EXTREMELY LOW  
 IRON LOSS**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To produce the grain oriented electrical steel sheet having a mirror finished surfaces and extremely low iron loss by annealing a cold rolled sheet of a high-silicon steel, then subjecting this sheet to finish cold rolling to form the final sheet thickness, decarburization annealing and increased nitrogen treatment, applying a sepn. agent for annealing consisting of a specific oxide to the steel sheet and subjecting the sheet to finish annealing.

**CONSTITUTION:** The cold rolled sheet of the silicon steel contg., by weight %, 0.8 to 4.8% Si, 0.012 to 0.05% Sol. Al, 20.01% N or further contg. 0.02 to 0.3% Mn and 0.005 to 0.040% S is subjected to an annealing treatment and

is then worked to the final sheet thickness by one pass or <sup>3</sup>2 passes of cold rolling including intermediate annealing. This cold rolled steel sheet is subjected to primary recrystallization annealing in an annealing furnace of a wet hydrogen atmosphere in order to execute decarburization in combination, then to a nitriding treatment in an NH<sub>3</sub> atmosphere for stabilizing the secondary recrystallization; in succession, the oxides of the surfaces are removed by an acid soln. such as sulfuric acid, etc., to flatten the surfaces. A water slurry consisting of fine powder of 0.5 to 10 $\mu$ m of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and other oxides is electrostatically applied as the sepn. agent for annealing on the steel sheet and, thereafter the steel sheet is subjected to the finish annealing. The grain oriented electrical steel sheet having the mirror finished surfaces, the low iron loss and the high magnetic flux density is thus obt'd.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

特開平6-256848

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D	8/12	B		
	1/70	B		
	9/46	A		
C 2 2 C	38/00	3 0 3 U		
	38/06			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-43810

(22)出願日 平成5年(1993)3月4日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 牛神 義行

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 長島 武雄

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 山崎 修一

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74)代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

最終頁に続く

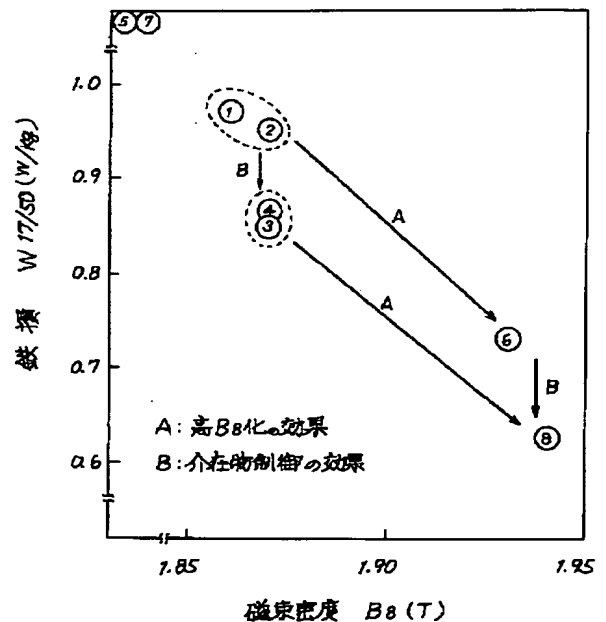
(54)【発明の名称】 鉄損の極めて低い鏡面方向性電磁鋼板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、仕上げ焼鈍において鋼板表面の鏡面化と二次再結晶による結晶方位の高集積度化を同時に達成することにより、超低鉄損の方向性電磁鋼板を工業的に安定的に製造する方法を提示するものである。

【構成】 仕上げ焼鈍時の雰囲気ガスを制御することにより、鋼板表面に外部酸化型のタイトなシリカ膜を形成させることにより、鋼板表面での脱窒素を抑制する。

【効果】 鋼中の窒化物（インヒビター）が高温まで安定的に存在することにより、二次再結晶組織が安定的に発達する、従来にない低鉄損の製品を低コストで製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 重量で、

Si: 0.8~4.8%,

酸可溶性Al: 0.012~0.05%,

N ≤ 0.01%,

残部、実質的にFe及び不可避免的不純物からなる珪素鋼帯を、必要に応じて焼鈍した後、一回もしくは中間焼鈍を挟む二回以上の冷間圧延により最終板厚とし、次いで脱炭焼鈍、増窒素処理を行った後、該鋼板を積層する際の板間の焼鈍分離材としてシリカと反応しない、もしくは反応しにくい物質を用い、仕上げ焼鈍時の二次再結晶前の雰囲気やSiに対し弱酸化性として外部酸化SiO<sub>2</sub>膜を形成させる処理により、仕上げ焼鈍時に二次再結晶による結晶方位制御と、表面の鏡面化を達成することを特徴とする鉄損の極めて低い鏡面方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【請求項2】 重量で、

Mn: 0.02~0.3%,

S: 0.005~0.040%

を含有することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 脱炭焼鈍後、脱炭焼鈍により形成された酸化層を除去することを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 焼鈍分離材として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, CaO, SrO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の1種または2種以上からなる粉末を水和水分を持ち込まない状態で用いることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 焼鈍分離材として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, CaO, SrO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の1種または2種以上からなる物質を表面に有する板を用いることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 焼鈍分離材として、0.5~10μmの平均粒径のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の1種または2種以上からなる粉末をスラリー状にして鋼板に塗布することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は主として変圧器その他の電気機器等の鉄心として利用される一方向性珪素鋼板の製造方法に関するものである。特に、その表面を効果的に仕上げることにより、鉄損特性の向上を図ろうとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】一方向性珪素鋼板は、磁気鉄心として多くの電気機器に用いられている。一方向性珪素鋼板は、Siを0.8~4.8%含有し製品の結晶粒の方位を{110}〈001〉方位に高度に集積させた鋼板であ

る。その磁気特性として磁束密度が高く(B<sub>8</sub>値で代表される)、鉄損が低い(W<sub>17/50</sub>値で代表される)ことが要求される。特に、最近では省エネルギーの見地から電力損失の低減に対する要求が高まっている。この要求に応え、一方向性珪素鋼板の鉄損を低減させる手段として、磁区を細分化する技術が開発された。

【0003】積み鉄心の場合、仕上げ焼鈍後の鋼板にレーザービームを照射して局部的な微少歪を与えることにより、磁区を細分化して鉄損を低減させる方法が、例えば特開昭58-26405号公報に開示されている。また、巻き鉄心の場合には、鉄心に加工した後、歪取り焼鈍を施しても磁区細分化効果の消失しない方法も、例えば特開昭62-8617号公報に開示されている。これらの技術的手段により磁区を細分化することにより鉄損は大きく低減されるようになってきている。しかしながら、これらの磁区の動きを観察すると動かない磁区も存在していることが分かり、一方向性珪素鋼板の鉄損値を更に低減させるためには、磁区細分化と合わせて、磁区の動きを阻害する鋼板表面のガラス皮膜からのピン止め効果をなくすることが重要であることが分かった。

【0004】そのためには、磁区の動きを阻害する鋼板表面のガラス皮膜を形成させないことが有効である。その手段として、焼鈍分離剤として粗大高純アルミナを用いることによりガラス皮膜を形成させない方法が、例えばU. S. Patent 3, 785, 882に開示されている。しかしながらこの方法では表面直下の介在物をなくすることができず、鉄損の向上代はW<sub>15/60</sub>で高々2%に過ぎない。

【0005】また、鉄損を向上させるためには材質の方位集積度を高めることが有効であり、その方法として田口・坂倉(特公昭40-15644号公報)、小松等(特公昭62-45285号公報)等により、インヒビターとしてAlの窒化物を使用する方法が開示されている。しかしながら、アルミナを焼鈍分離剤とするU. S. Patent 3, 785, 882の方法をAlの窒化物をインヒビターとするこれらの方法に適用した場合、二次再結晶が不安定になってしまい、鉄損の向上を達成できない。

【0006】一方、表面直下の介在物を制御し、かつ表面の鏡面化を達成する方法として、仕上げ焼鈍後に化学研磨或いは電解研磨を行う方法が、例えば特開昭64-83620号公報に開示されている。しかしながら、化学研磨・電解研磨等の方法は、研究室レベルでの小試料の材料を加工することは可能であるが、工業的規模で行うには薬液の濃度管理、温度管理、公害設備の付与等の点で大きな問題があり、いまだ実用化されるに至っていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガラス皮膜を形成させない方法(例えば、U. S. Patent

3, 785, 882)を基に、先に述べた問題点(1)田口・坂倉(特公昭40-15644号公報)、小松等(特公昭62-45285号公報)等のAlの窒化物をインヒビターとして使用する高磁束密度材の二次再結晶が不安定であること、及び(2)表面下の介在物が存在することを解決することにより鉄損の向上を図る方法を提供するものである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等はまず、問題点(1)田口・坂倉(特公昭40-15644号公報)、小松等(特公昭62-45285号公報)等のAlの窒化物をインヒビターとして使用する高磁束密度材の二次再結晶が不安定であることの原因の調査を行った。その結果、ガラス皮膜を形成させない場合には、仕上げ焼鈍中のインヒビターが急激に弱体化することが二次再結晶が不安定になる原因であることをつきとめた。

【0009】これは、ガラス皮膜がないと鋼中の固溶窒素が系外に容易に出てしまうからである。そこで、この脱窒素を抑制する手段を種々検討し、表面に窒素のバリエーとなる外部酸化によるシリカ膜を形成させることが有効であることを見いだした。そのシリカ膜を形成方法として、仕上げ焼鈍前にシリカ濃化焼鈍を行う方法(特願平4-004179号)及び焼鈍分離剤の中に酸素放出源としてTiO<sub>2</sub>を添加する方法(特願平4-004178号)を提案している。

【0010】その後の研究により、更に検討をすすめ仕上げ焼鈍の雰囲気ガスの露点を制御することによって、シリカ膜を制御できることを新たに見いだした。また、問題点(2)表面直下の介在物の制御に関する研究を行\*

\*った結果、脱炭焼鈍で形成された酸化層がこの介在物に大きな影響を及ぼすことを見いだした。この介在物をなくす方策を種々検討した結果、脱炭後の板の酸化層を除去することが非常に有効で、鉄損が格段に良くなることを見いだした。

【0011】以下、詳細に説明する。本発明者等は、板厚0.23mmでインヒビターの異なる2種類の脱炭板試料(A/B)を準備した。試料Aは特公昭30-3651号公報に示されたMnSを主インヒビターとするものであり、試料Bは特開昭62-45285号公報に示されたAlの窒化物:(Al, Si)Nを主インヒビターとするものである。

【0012】これらの試料の一部はそのまま、また他の一部は酸洗を行い脱炭焼鈍により形成された酸化膜を除去した後、アルミナを焼鈍分離剤として用いて積層した。これらの積層した試料を2つの焼鈍サイクル(S1/S2)で仕上げ焼鈍を行った。S1は露点-40℃以下の水素ガス中、S2はN<sub>2</sub>75%-H<sub>2</sub>25%の混合ガス中で、鋼板の表面にシリカ膜を形成させるために、800℃まで露点10℃として15℃/hrの昇温速度で1200℃まで焼鈍した。その後H<sub>2</sub>ガス中で20時間焼鈍して、S, N等の純化を行った。このようにして作製した製品に張力コーティング処理を行った後レーザー照射により磁区細分化処理を施して磁気特性を測定した。

【0013】その結果を表1及び図1に示す。

【0014】

【表1】

番号	脱炭板試料	酸洗	仕上げ焼鈍	磁気特性(平均値)	
				B <sub>s</sub> (T)	W <sub>17/50</sub> (w/kg)
①	A	無し	S1	1.86	0.97
②			S2	1.87	0.95
③		有り	S1	1.87	0.85
④			S2	1.87	0.86
⑤	B	無し	S1	1.65*	>1.5
⑥			S2	1.93	0.73
⑦		有り	S1	1.68*	>1.5
⑧			S2	1.94	0.63

\*二次再結晶未発達

【0015】これらの結果より、以下の事項が分かる。

(1) MnSを主インヒビターとする試料Aではいずれの条件においても二次再結晶が安定している(B<sub>s</sub> ~ 1.86 T)が、Alの窒化物を主インヒビターとする試料Bにおいては二次再結晶前に表面にシリカ膜を形成させる仕上げ焼鈍サイクルS2においてのみ二次再結晶して高磁束密度の製品(B<sub>s</sub> ~ 1.93 T)が得られて

いる。

(2) 脱炭板を酸洗して脱炭焼鈍によって形成された酸化膜を除去することにより鉄損が約0.1w/kg(10%強)向上している。

【0016】図2は仕上げ焼鈍サイクルS1及びS2における試料Bのインヒビター変化(窒素量)を調べたものである。S1サイクルでは二次再結晶が発現する10

00℃近傍で、通常の窒素が急激に減少してしまうことが分かる。一方、図3に示すように鋼板表面にシリカ膜を形成させるS2サイクルでは、通常法と同様に二次再結晶組織が発達する1000～1100℃の温度域まで窒素の減少が起らず、インヒビターが安定であることが分かる。このように界面を制御して脱窒素を抑制してインヒビターを安定に保つことによって、二次再結晶を安定化し高磁束密度の製品を得ることができる。磁束密度を向上させることにより鉄損は約0.2w/kg(20%強)低減している。

【0017】また、酸化層を除去しない試料においては微細な介在物が存在している。これらの介在物は脱炭焼鈍により形成された酸化層を酸洗により除去した試料には認められず、鉄損値(W<sub>17/50</sub>)も表1に示すように約0.1w/kg(10%強)低減している。

【0018】以上より、製品の鉄損値は(1)インヒビターを制御して鋼板の磁束密度を向上させることにより約20%、また(2)脱炭板の酸化層を除去して表面直下の介在物をなくすことにより約10%向上することが分かる。またこれらを組み合わせることにより鉄損値は約30%も大幅に向上する。

【0019】以下、実施形態を説明する。鋼板の磁束密度を高めるためには、田口・坂倉等によるAlNとMnSを主インヒビターとして用いる製造法(例えば特公昭40-15644号公報)、または小松等による(Al, Si)Nを主インヒビターとして用いる製造法(例えば特公昭62-45285号公報)を適用すれば良い。この場合、先に述べたように界面からの脱窒素を抑制して、Alの窒化物のインヒビターを安定化することが必須の要件となる。

【0020】この脱窒素を抑制するための方法としては、二次再結晶発現前に先に述べたように表面にシリカ膜を形成させることが必要である。表面にシリカ膜を形成させるためには、仕上げ焼鈍の二次再結晶が発現するまでの温度域(600～900℃)の鋼板直上の雰囲気ガスをSiに対して弱酸性性、即ち酸化度(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>)=0.01～0.1にすれば良い。また、雰囲気ガスに水素を含有させない場合(例えばN<sub>2</sub>:100%)には、見かけの酸化度は非常に大きくなるが、この場合持ち込み水分量を規制すること(例えば、D.P.<30℃)により実質的にSiに対して弱酸性性に制御することができる。

【0021】この弱酸性性雰囲気ではSiを酸化すると、鋼中のSiの外部酸化により均一な酸化膜が形成され、窒素の透過を抑制できる。酸化度が低すぎるとシリカ膜を形成するための時間がかかり工業的に問題である。また、酸化度が高すぎると内部酸化により不均一なシリカ層が形成されるために、窒素の透過を抑制するこ

とができなくなる。

【0022】焼鈍分離材としては鋼板表面のシリカと反応しない物質もしくは反応しにくい物質を用いれば良い。(1)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, CaO, SrO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の物質の粉末を、静電塗布法等の方法で水と水分を持ち込まない状態で用いること、または(2)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, CaO, SrO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>等の物質が表面に存在している板を用いること、または(3)0.1～10μmの平均粒径のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SrO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粉末を水スラリー状にして塗布した後乾燥して水と水分を除去する方法が有効である。

【0023】水スラリーとして塗布する場合、粒径が10μm以上だと鋼板に粗大アルミナが食い込んでしまう、また、0.5μm以下だと活性が高過ぎ鋼板に焼き付き易くなってしまう。仕上げ焼鈍後の製品は、張力コーティング処理及びレーザー照射等の磁区細分化処理を行う。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### 実施例1

Si:3.3重量%、酸可溶性Al:0.025重量%、N:0.009重量%、Mn:0.07重量%、S:0.015重量%、C:0.08重量%、Se:0.015重量%、残部Fe及び不可避免的不純物からなる珪素熱延鋼帯を1120℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0.23mm厚とした。

【0025】これらの冷延板を、脱炭を兼ねるために湿水素雰囲気(露点:65℃:N<sub>2</sub>25%+H<sub>2</sub>75%)とした焼鈍炉で850℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させた。その後、①そのまま、及び②0.5%フッ酸-5%硫酸混合溶液で酸洗した2種の材料に平均粒径が4.0μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>水スラリー状態で塗布した。また比較のため③酸洗しないで、MgOを主体とする焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布した。

【0026】これら3種の材料を、夫々2つのサイクルで仕上げ焼鈍を施した。一つ(S1)は、1200℃まで、15%N<sub>2</sub>-85%H<sub>2</sub>、酸化度0.001以下の雰囲気中で、他方(S2)は1200℃まで、15%N<sub>2</sub>-85%H<sub>2</sub>、酸化度0.05の雰囲気中で、15℃/hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1200℃到達後、100%水素とし、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った後、レーザービームを照射した。得られた製品の特性は、表2の通りである。

#### 【0027】

##### 【表2】

焼鈍 分離材	仕上げ焼鈍 サイクル	表面	磁束密度 (B <sub>s</sub> ) (tesla)	鉄損 (W <sub>17/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	S 1	鏡面	1. 68 *	>1. 5	比較例
	S 2	鏡面	1. 95	0. 72	本発明
②	S 1	鏡面	1. 71 *	>1. 5	比較例
	S 2	鏡面	1. 94	0. 63	本発明
③	S 1	鏡面	1. 92	0. 77	比較例
	S 2	鏡面	1. 91	0. 78	比較例

## \*二次再結晶不良

## 【0028】実施例2

Si: 3.3重量%、酸可溶性Al: 0.029重量%、N: 0.008重量%、Mn: 0.12重量%、S: 0.007重量%、C: 0.05重量%、残部Fe及び不可避免的不純物からなる1.4mm厚の珪素熱延板を1100℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0.15mm厚とした。

【0029】これらの冷延板を脱炭を兼ねるために湿水素雰囲気とした焼鈍炉で840℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させた。次に二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を190ppmとし、インヒビターを強化した。その後、フッ酸の混合した硫酸で銅板表面に生成している酸化層を除去し、①平均粒径2.0μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を静電塗布法に\*

\*より焼鈍分離剤として塗布、②Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を溶射した銅板を焼鈍分離材として挿入、③平均粒径2.0μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を水スラリー状で塗布後乾燥、比較として④MgOを水スラリー状で塗布(従来法)した。

【0030】これら3種の材料を、1200℃まで、N<sub>2</sub>:100%雰囲気ガスで、10℃/hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1200℃到達後、100%水素とし、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った後、レーザーを照射して磁区細分化を行った。得られた製品の特性は、表3の通りである。

## 【0031】

## 【表3】

焼鈍 分離材	仕上げ焼鈍 後表面状態	磁束密度 (B <sub>s</sub> ) (tesla)	鉄損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	平滑面 (鏡面)	1. 95	0. 25	本発明
②	平滑面 (鏡面)	1. 94	0. 26	本発明
③	平滑面 (鏡面)	1. 94	0. 26	本発明
④	ガラス皮膜	1. 93	0. 32	比較例

## 【0032】

【発明の効果】本発明により、鉄損特性を劣化させる要因である銅板表面の凹凸を平滑化した磁束密度の高い製品を工業的に安定して製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

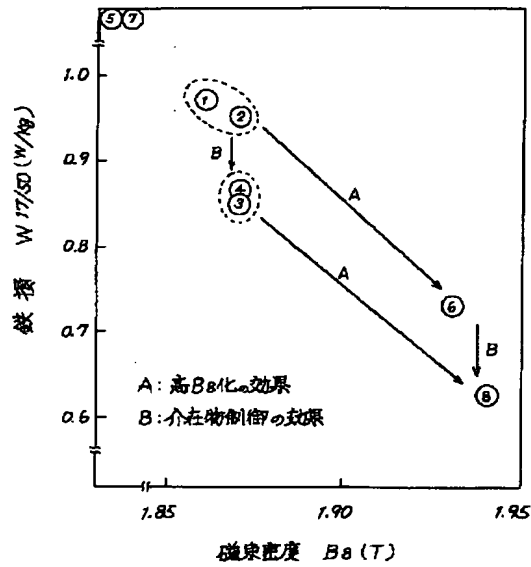
【図1】種々の製造条件で製造した製品の磁束密度B<sub>s</sub>

と鉄損W<sub>17/50</sub>の関係を示す図表である。

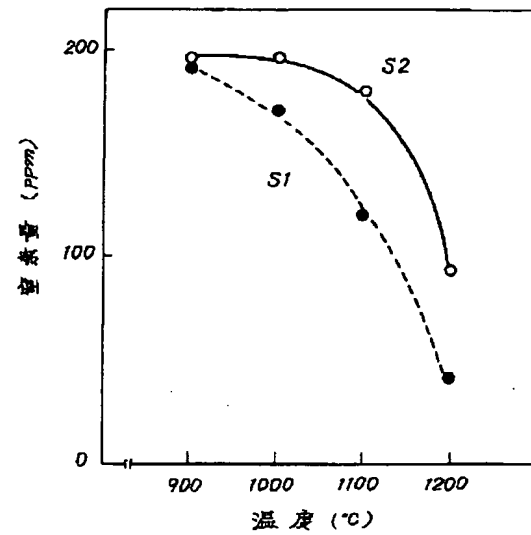
【図2】仕上げ焼鈍時のインヒビター(窒素量)の変化挙動に及ぼす雰囲気ガスの影響を示す図表である。

【図3】仕上げ焼鈍の900℃での時の銅板表面部のシリカの濃化度を示すGDS (Grow Discharge Spectroscopy) チャートである。

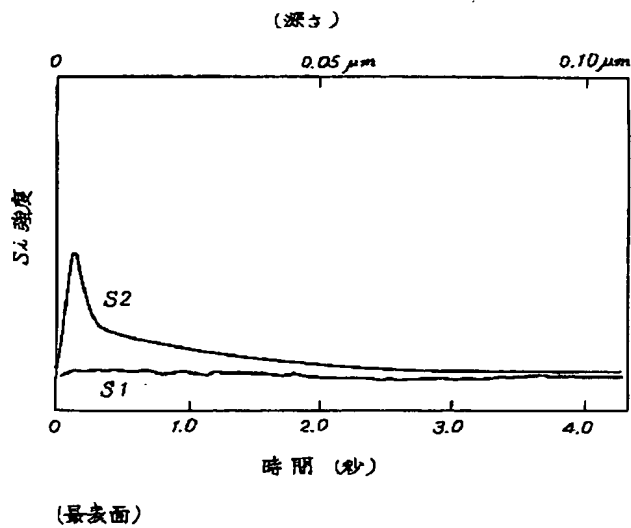
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 01 F 1/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

(72) 発明者 藤井 浩康

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社  
技術開発本部内